

УДК 549.057 : 621.039.73

Б.Г. Шабалін, Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, О.А. Вишневський

СИНТЕЗ ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ПІРОХЛОРОВИХ КЕРАМІК РЯДУ $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce})(\text{Ti}_{2-y}\text{Zr}_y)\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$; $1 \leq y \leq 2$)

З метою вивчення іммобілізації чотиривалентних актиноїдів і продуктів поділу у пірохлорові матриці досліджено фазовий склад і розподіл елементів-імітаторів радіонуклідів (Sr^{2+} , Ce^{4+}) у структурі фаз керамічних зразків з загальною формулою $^{\text{VIII}}(\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ce}^{4+})^{\text{VI}}(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{O}_7$. Керамічні зразки отримано методом холодного пресування і спікання термообробленої шихти сумісно осаджених гідроксикарбонатів. У титанатній системі під час заміщення Са на Sr утворюються перовськітова фаза, яка є основною, пірохлорова, а також церіаніт. За присутності Zr у кількості до 1 атому на формульну одиницю основною фазою стає пірохлор. У цирконатній системі виявлено складні оксиди зі структурами флюориту (основна фаза) і перовськіту. Пірохлорових фаз не виявлено. Утворення сполук зі структурними типами пірохлору, флюориту і перовськіту пов'язується з кристалохімічними критеріями стійкості цих структур.

E-mail: igns@i.com.ua

Вступ. Іммобілізація рідких високоактивних відходів, що утворюються під час переробки відпрацьованого ядерного палива і в результаті виконання різних військових програм, у хімічно та радіаційно стійкі матриці задля забезпечення ізоляції відходів від навколишнього природного середовища є одним з найважливіших екологічних завдань. Такі відходи можуть вміщувати найбільш радіотоксичні трансуранові елементи (ТУЕ) і продукти поділу, зокрема плутоній і стронцій. У роботах [12, 16] показано високу стабільність природних пірохлорів і штучних сполук зі структурою пірохлору (зокрема титанатів і цирконатів) до процесів вилугування в умовах радіаційного α -опромінення і можливість забезпечення ізоляції ТУЕ-вмісних відходів у формі керамічних матриць. Важливими характеристиками керамічних матриць, що впливають на їх ізоляційні властивості, є фазовий склад та ізоморфна ємність до радіонуклідів. Разом з тим спроби синтезувати матриці на основі (Sr, Th)-цирконатних пірохлорів для іммобілізації плутонію (Th обраний як імітатор плутонію) і стронцію виявились невдалими [9]. З вихідної

шихти суміші оксидів для отримання цільової сполуки складу $\text{SrThZr}_2\text{O}_7$ замість пірохлору утворюються оксиди з флюоритовою і перовськітовою структурами.

Мета статті — викладення результатів дослідження фазового складу пірохлорових матриць ряду $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce})(\text{Ti}_{2-y}\text{Zr}_y)\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$; $1 \leq y \leq 2$).

Зважаючи на близькість ступеня окиснення і ефективних іонних радіусів імітаторами під час синтезу обрано: радіоізотопів чотиривалентного плутонію — Ce^{4+} , радіоізоотопу двовалентного ^{90}Sr — Sr^{2+} .

Методика експерименту. Синтез матриць здійснювали шляхом термообробки шихти сумісно осаджених гідроксикарбонатів (СОК) за температури 1100 °С з ізотермічною витримкою 2—3 год за "микрою" методикою, викладеною у попередніх публікаціях [2, 7]. Керамічні таблетки отримано внаслідок холодного пресування і спікання синтезованих матриць за тиску 200—400 МПа і температури 1200—1250 °С з ізотермічною витримкою 2—3 год. Наведені режими визначено як рівноважні під час синтезу матриць. Використовували методику, що передбачає такі основні етапи: 1. Приготування й аналіз водних розчинів солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 ,

$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. Концентрації розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ визначали за допомогою трилонометричного аналізу [4], TiCl_4 й $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ — вагового методу [8].

2. Одержання суміші водних розчинів елементів у пропорції, що відповідає стехіометрії заданої сполуки.

3. Приготування осаджувача — водного буферного розчину $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ із рН 8—9.

4. Сумісне осадження елементів шляхом введення розчину солей в осаджувач за інтенсивного перемішування й нагрівання (60—70 °C). Повноту осадження перевіряли відповідними якісними реакціями.

5. Термообробка просушеного гомогенного осаду (90 °C, 3 год) за температури 1100 °C впродовж 2—3 год в алундовому тиглі на повітрі.

6. Холодне пресування (200—400 МПа) порошків (~1,5 г) у таблетки (діаметр 10—12 мм, висота 3—4 мм), спікання (1200—1250 °C впродовж 3 год) і охолодження. Швидкість нагрівання й охолодження становила 10°/хв.

Зразки досліджено з використанням методів рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-3,0 з випромінюванням $\text{CuK}\alpha$), сканувально-го електронного мікроскопа і мікрозондового аналізу (СЕМ/ЕДС) ($\text{JSM-6700F} + \text{JED-2300}$). Розрахунок значень концентрації елементів здійснювали за методом ZAF-корекції. Для ідентифікації фаз використано базу даних еталонних дифракційних спектрів [6].

Результати експериментів. Рентгенографічні дослідження продуктів термообробки шихти СОК показали, що висушена (90 °C, 3 год) шихта являє собою сильно агломеровані однорідні глобули невизначеного габітусу розмі-

ром до 10—15 нм (рис. 1, а) і продовжує залишатись рентгеноаморфною до температури 800—850 °C. Утворення кристалічних фаз починається під час кристалізації аморфного осаду в інтервалі 900—950 °C. Подальше підвищення температури (1000—1200 °C) призводить до коагуляції, міцного зціплення і росту глобул до 1,5—2,5 мкм (рис. 1, б, в). Після термообробки спресованої шихти СОК під тиском 200—400 МПа за температури 1200 °C частинки порошку на поверхні неполірованих керамік представляють собою складні асоціації розміром 10—20 мкм, які складаються з суміші міцно зціплених глобул невизначеної форми і різної дисперсності.

Характеристика титанатних зразків. Кераміка цільового складу $\text{Ca}_{1,0}\text{Ce}_{1,0}\text{Ti}_2\text{O}_7$ містить тільки пірохлорову фазу (зр. серії II-П- CeTi-2 , табл. 1; рис. 2), яка відповідає формулі $\text{Ca}_{1,03} \times \text{Ce}_{0,99}\text{Ti}_{2,01}\text{O}_7$. Присутність Sr у вихідній шихті призводить до появи перовськітової фази, яка стає основною (зр. IV-П-SrTi, табл. 1), а вміст пірохлорової фази становить ~20—25 %. Дифрактограми всіх Sr-вмісних титанатних зразків подібні між собою і містять рефлекси двох фаз зі структурами перовскіту (просторова група $Pm3m$, $Z = 1$) і пірохлору (просторова група $Fd3m$, $Z = 8$). Основні відбитки складають, нм: для перовськітових фаз $d_{110} = 0,273\text{—}0,275$; $d_{111} = 0,223\text{—}0,224$; $d_{200} = 0,193\text{—}0,194$, для пірохлорових — $d_{222} = 0,294\text{—}0,313$; $d_{404} = 0,180\text{—}0,191$; $d_{622} = 0,154\text{—}0,164$ (рис. 2).

Величина параметрів елементарної комірки (п. е. к.) пірохлорів і перовскітів збільшується зі збільшенням вмісту Sr завдяки його більшому іонному радіусу ($R_{\text{VIII}} = 0,125$ нм [17]) порівняно з Ca ($R_{\text{VIII}} = 0,112$ нм).

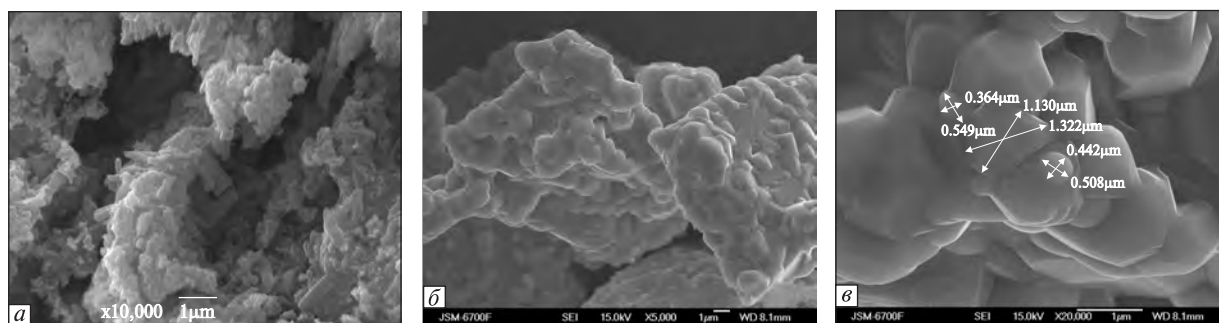


Рис. 1. СЕМ-зображення повітряносухої (а) та термообробленої ((б) — за температури 1000 °C, (в) — 1200 °C) шихти сумісно осаджених гідроксикарбонатів складу $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeTi}_2\text{O}_7$

Fig. 1. SEM images of air-dried (a) and thermally processed ((b) — at 1000 °C, (v) — 1200 °C) of coprecipitated hydroxycarbonate composition $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeTi}_2\text{O}_7$ mixture

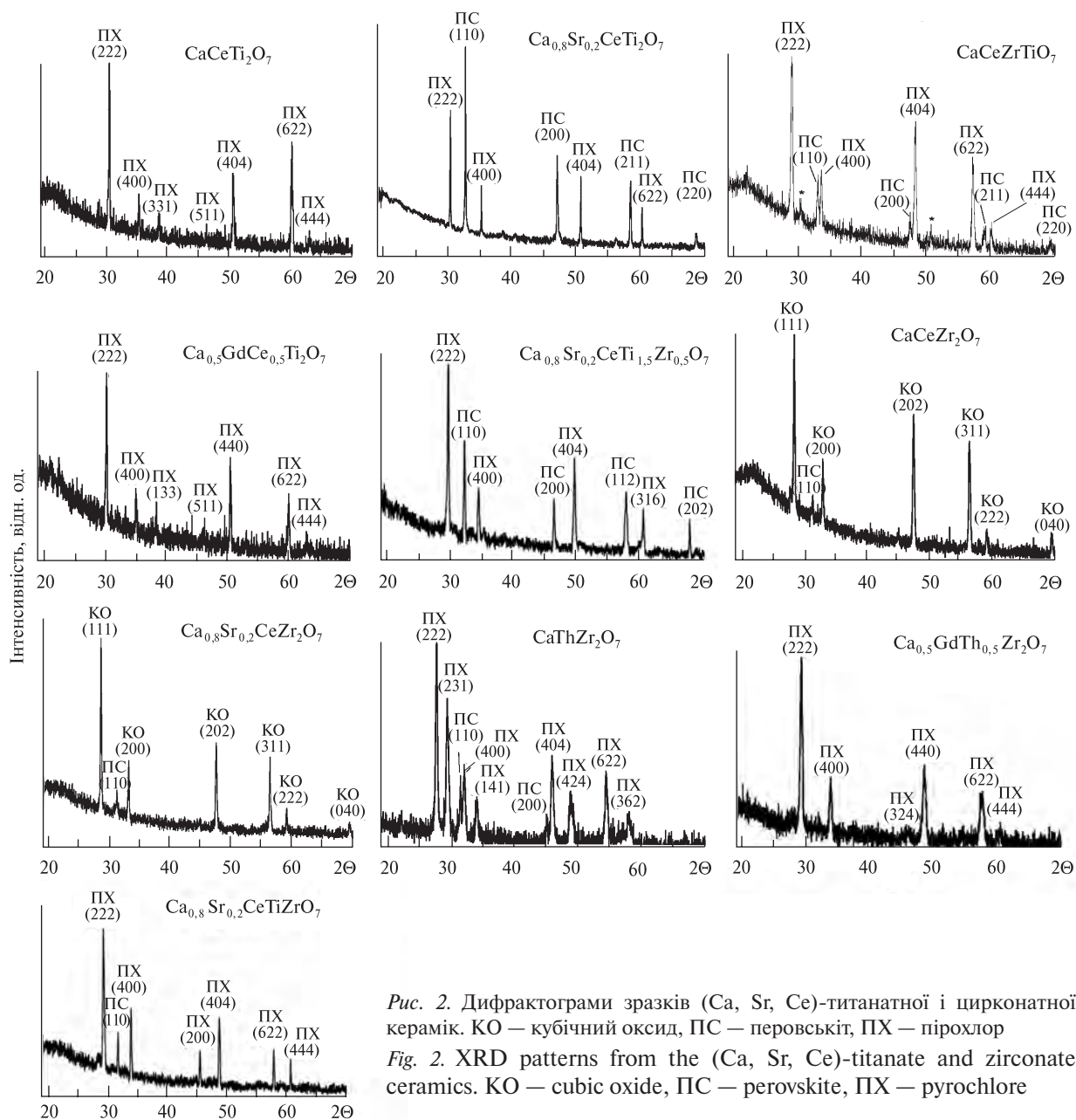


Рис. 2. Дифрактограми зразків (Ca, Sr, Ce)-титанатної і цирконатної керамік. КО — кубічний оксид, ПС — перовскіт, ПХ — пірохлор

Fig. 2. XRD patterns from the (Ca, Sr, Ce)-titanate and zirconate ceramics. KO — cubic oxide, ПС — perovskite, ПХ — pyrochlore

У разі заміщення Ті на Zr для отримання більш радіаційно стійких сполук [13] (зр. П-П-СeTi-1,5 і П-П-СeTi-1, табл. 1) поряд з основною пірохлоровою фазою фіксується перовськітова. Величина п. е. к. пірохлорових фаз зі збільшенням вмісту Zr збільшується від $1,0158 \pm 0,0004$ до $1,0682 \pm 0,0003$ нм відповідно завдяки більшому іонному радіусу Zr ($R_{VI} = 0,072$ нм) порівняно з Ті ($R_{VI} = 0,0605$ нм). Аналогічні п. е. к. збільшуються і для перовськітових фаз від $0,3826 \pm 0,0002$ до $0,3837 \pm 0,0001$ нм.

Sr-вмісні (4,94 і 4,70 % SrO) титанатні зразки з Zr = 0,5 і 1,0 на ф. о. (зр. IV-П-SrTi_{1,5}Zr і

IV-П-SrTiZr, табл. 1) також характеризуються наявністю двох фаз: пірохлорової і перовськітової, з яких пірохлорова є основною. Їх величина п. е. к. зі збільшенням вмісту Zr збільшується.

На відміну від РФА, СЕМ/ЕДС дослідження показали наявність (до 10–15 об. %) у всіх титанатних зразках серії IV-П-SrTi (табл. 1) церіанітової фази (білі утворення на СЕМ-зображенні розміром до 4–5 мкм) (рис. 3). Вміст CeO₂ у цій фазі складає 97–98,5 мас. %, а TiO₂ і CaO разом складають менше одного відсотка. Усереднений хімічний склад зразків практично відповідає заданому складу цільових

сполук. Відмінність складає менше 0,1 на ф. о. Так, для зразка цільового складу $\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CeTi}_2\text{O}_7$ (зр. серії IV-П-SrTi з $x = 0,6$, табл. 1) він перераховується на формулу $(\text{Ca}_{0,44}\text{Sr}_{0,54}\text{Ce}_{0,96})\text{Ti}_{2,05}\text{O}_7$, а для зразка $\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CeTi}_2\text{O}_7$ ($x = 0,8$) — $(\text{Ca}_{0,22}\text{Sr}_{0,77}\text{Ce}_{0,95})\text{Ti}_{2,05}\text{O}_7$, що свідчить про відповідність цільових і отриманих за складом шихт СОК. Разом з тим визначити окремо склад перовськітових і пірохлорових фаз за даними ЕДС-аналізу для більшості зразків цієї серії не вдалося через малі розміри кристалітів та їх взаємопроникнення.

СЕМ-зображення зр. П-SrTi_{1,5}Zr (табл. 1) вказує на присутність трьох фаз: основної пірохлорової фази (сірі плями, рис. 4, б), перовськітової (темні) і фази на основі CeO_2 (світлі включення). Останні дві фази складають близько 40—45 об. % у майже рівних частинах.

Пірохлорова фаза містить незначну кількість Sr (до 1—1,2 мас. % за SrO) (табл. 2), а основна його маса концентрується у перовськітій фазі. У перерахованій формулі перовськіту виявлено дефіцит Ce. Вірогідно, структура кубічного перовськіту є дефектною з наявністю статистично розподілених порожнин у вузлах кристалічної ґратки, що зайняті іонами Ce^{4+} і O^{2-} . Церій розподіляється між трьома фазами. У фазі на основі CeO_2 фіксується від 82 до 87 мас. % Ce (за CeO_2), решта хімічного складу припадає на Zr, який за цих значень температури синтезу утворює з CeO_2 тверді розчини типу флюориту [3]. Структура пірохлору є похідною від флюоритової [5], що ускладнює індицирування дифрактограм, особливо в середньому діапазоні кутів ($2\theta =$

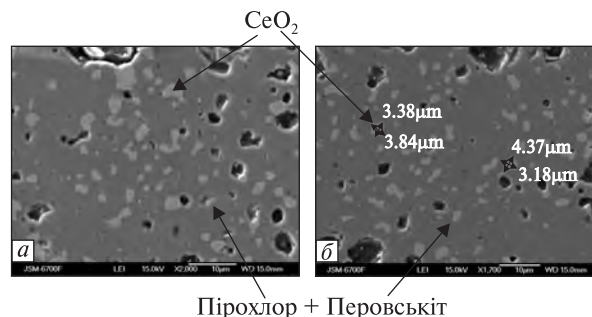


Рис. 3. СЕМ-зображення кераміки цільового складу $\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CeTi}_2\text{O}_7$ (а) і $\text{SrCeTi}_2\text{O}_7$ (б)

Fig. 3. SEM images of ceramics of specific composition $\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CeTi}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{SrCeTi}_2\text{O}_7$ (b)

$= 20\text{—}80^\circ$) і визначення структурного типу для (Ce, Zr)-вмісних оксидних сполук. Саме тому на дифрактограмах титанатних зразків (діапазон зйомки $2\theta = 20\text{—}70^\circ$) рефлексів фаз на основі CeO_2 не було виявлено.

Зі збільшенням вмісту Zr у Sr-вмісних титанат-цирконатних зразках (зр. П-SrTiZr) фіксуються дві фази: перовськітова (світле поле, рис. 4, а) і пірохлорова (темні включення) у майже рівних частинах. Як і для зразка П-SrTi_{1,5}Zr, перовськітова фаза є дефектною. Склад пірохлору у зразку визначити не вдалося через малі розміри кристалітів (≤ 1 мкм).

Характеристика цирконатних зразків. За даними РФА, у зразках серії IV-П-SrZr утворюються дві фази — кубічний оксид зі структурою типу флюориту (просторова група $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) і перовскіт (просторова група $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$) (табл. 1; рис. 2). Величини п. е. к. перовськітових фаз збільшуються від 0,4012

Таблиця 1. Формули цільових сполук та фазовий склад керамік

Table 1. Formulae of the target compounds and phase composition of ceramics

Номер серії і зразка	Формула цільової сполуки	Фазовий склад
II-П-CeTi-2	$\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$	ПХ
II-П-CeTi-1,5**	$\text{CaCeTi}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$	ПХ >> ПС > Ц*
II-П-CeTi-1**	CaCeTiZrO_7	ПХ >> ПС > Ц*
IV-П-SrTi	$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeTi}_2\text{O}_7$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$)	ПС >> ПХ > Ц*
П-SrTi _{1,5} Zr	$\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeTi}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$	ПХ > ПС ≈ КО*
П-SrTiZr	$\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeTi}_{1,0}\text{Zr}_{1,0}\text{O}_7$	ПХ > ПС
IV-П-SrZr	$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeZr}_2\text{O}_7$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$)	КО >> ПС
II-П-Th2**	$\text{CaThZr}_2\text{O}_7$	ПХ
IV-П-SrTh**	$\text{SrThZr}_2\text{O}_7$	КО >> ПС

Примітка. КО — фаза на основі кубічного ZrO_2 ; ПС — перовскіт; ПХ — пірохлор; Ц — церіаніт (CeO_2). * — ідентифіковано методом рентгеноспектрального аналізу; ** — дані [2].

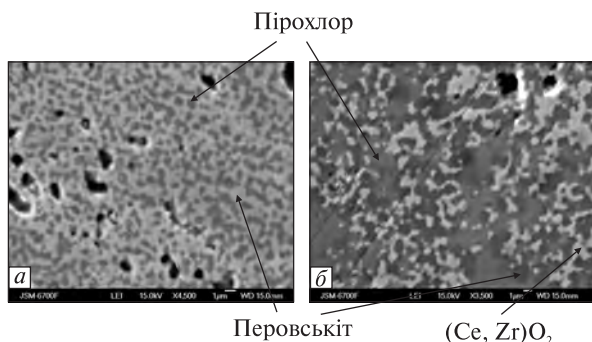


Рис. 4. СЕМ-зображення кераміки складу $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeTi}_{1,0}\text{Zr}_{1,0}\text{O}_7$ (а) і $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeTi}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ (б)
Fig. 4. SEM images of ceramics composition $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeTi}_{1,0}\text{Zr}_{1,0}\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeTi}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ (б)

(зр. $\text{CaCeZr}_2\text{O}_7$) до $0,4119 \pm 0,0001$ нм ($\text{Sr} \times \text{CeZr}_2\text{O}_7$) і знаходяться в межах значень для перовськітових сполук складу CaZrO_3 (0,4011 нм) і SrZrO_3 (0,4099 нм) [6]. Величини п. е. к. флюоритових фаз зі збільшенням вмісту Sr повільно збільшуються від $0,5416 \pm 0,0001$ ($\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CeZr}_2\text{O}_7$) до $0,5431 \pm 0,0002$ нм ($\text{SrCeZr}_2\text{O}_7$) завдяки входженню Ce^{4+} ($^{VIII}R_{\text{Ce}} = 0,097$ нм) в кубічну ґратку ZrO_2 флюоритового типу ($^{VIII}R_{\text{Zr}} = 0,084$ нм).

СЕМ/ЕДС дослідження також показали наявність у всіх цирконатних зразках двох фаз:

на основі ZrO_2 флюоритового типу (природний аналог — мінерал тажераніт) і (Ca, Sr) -цирконатного перовськіту.

Хімічний склад фази на основі ZrO_2 , яка є основною у всіх зразках (світле поле СЕМ-зображення, рис. 5), містить від 24 до 32 мас. % CeO_2 (табл. 3). Такий же високий вміст Се спостерігається для твердих розчинів зі структурою флюориту у системі $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ [8]. Вміст Sr у флюоритових фазах не перевищує 0,2 на ф. о. ($\text{SrO} < 1\%$). Переважна його частина ізоморфно фіксується у цирконатному перовськіті (темні включення розміром 1,0—3,5 мкм на СЕМ-зображенні, рис. 5; табл. 3). Вміст Ce^{4+} у перовськітовій фазі складає 5—7 % (за CeO_2) і не перевищує 0,1 на ф. о.

Обговорення результатів. Для цілеспрямованого синтезу матриць на основі пірохлору ($^{VIII}A_2^{VI}B_2O_7$, просторова група $Fd3m$, $Z = 8$) важливе значення мають кристалохімічні критерії стійкості структури пірохлору, які визначаються співвідношенням розмірів катіонів у двох структурних позиціях (R_A/R_B). За результатами аналізу таких співвідношень було встановлено, що сполуки з загальними формулами $(A^{3+})_2(B^{4+})_2O_7$ і $^{VIII}(A_1^{2+}A_2^{4+})^{VI}(B^{4+})_2O_7$ ($A^{3+} = \text{Ln}$; $A_1^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$; $A_2^{4+} = \text{An}$; $B^{4+} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}$) кристалізуються у

Таблиця 2. ЕДС аналізи (мас. %) та розраховані формули фаз Sr-вмісної титанат-цирконатної кераміки

Table 2. EDS analyses (wt. %) and calculated formulae of phases titanate-zirconate ceramics doped with Sr

Номер зразка	CaO	SrO	CeO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
П-SrTiZr	Перовскіт				
	12,04	6,56	25,89	19,50	36,01
	$\text{Ca}_{0,39}\text{Sr}_{0,11}\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,53}\text{Zr}_{0,44}\text{O}_3$				
	15,49	8,26	19,76	30,40	27,54
	$\text{Ca}_{0,47}\text{Sr}_{0,14}\text{Ce}_{0,20}\text{Ti}_{0,62}\text{Zr}_{0,38}\text{O}_3$				
П-SrTi _{1,5} Zr	Пірохлор				
	12,49	1,64	38,18	29,58	18,11
	$\text{Ca}_{0,91}\text{Sr}_{0,06}\text{Ce}_{0,90}\text{Ti}_{1,51}\text{Zr}_{0,60}\text{O}_7$				
	Перовскіт				
	12,14	10,38	22,78	32,58	22,12
	$\text{Ca}_{0,37}\text{Sr}_{0,17}\text{Ce}_{0,23}\text{Ti}_{0,70}\text{Zr}_{0,31}\text{O}_3$				
	КО				
	<1	<1	87,06	<1	12,94
$\text{Ce}_{0,83}\text{Zr}_{0,17}\text{O}_2$					

Примітка. КО — кубічний оксид з флюоритовою структурою. Похибки хімічного складу, відн. %: для Ca — 0,1—0,2; Ce — 0,4—0,6; Zr, Ti — 0,2—0,3.

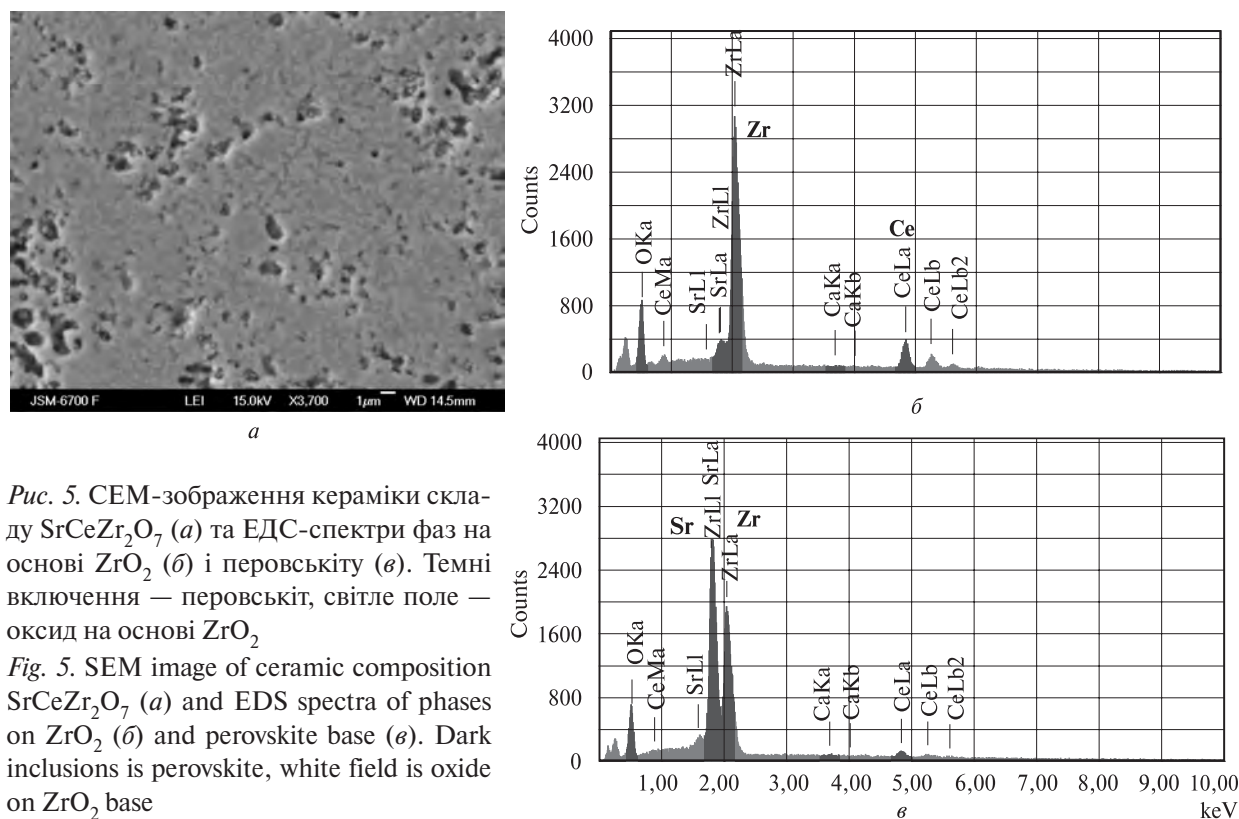


Рис. 5. СЕМ-зображення кераміки складу $\text{SrCeZr}_2\text{O}_7$ (а) та ЕДС-спектри фаз на основі ZrO_2 (б) і перовськіту (в). Темні включення — перовськіт, світле поле — оксид на основі ZrO_2

Fig. 5. SEM image of ceramic composition $\text{SrCeZr}_2\text{O}_7$ (a) and EDS spectra of phases on ZrO_2 (b) and perovskite base (c). Dark inclusions is perovskite, white field is oxide on ZrO_2 base

структурному типі пірохлору у випадку, коли діапазон значень дорівнює $1,48 \leq R_A/R_B \leq 1,80$ [16]. При цьому діапазон значень визначений середнім іонним радіусом катіонів у А- і В-позиціях [10]. Зміна величини їх співвідношення як у більшу, так і меншу сторони від встановленого діапазону призводить до дестабілізації пірохлорової ґратки і появи замість пірохлору фаз з іншою кристалічною структурою. Водночас слід зазначити, що встановлений діапазон не є остаточно визначеним, існує багато сполук зі структурою пірохлору, для яких діапазон значень співвідношення розмірів катіонів не відповідає встановленим межах [12].

Серед титанатів лантанодів у структурі пірохлору кристалізуються титанати середніх і важких лантанодів від Lu до Sm (Y-підгрупа) з іонними радіусами від 0,098 до 0,108 нм ($1,61 \leq R_A/R_B \leq 1,77$). Титанати лантанодів Ce-підгрупи (La-Pm) ($R_A/R_B > 1,77$) утворюють моноклінний пірохлор [1] або інший тип ґратки. Заміщення в октаедричній позиції титану катіоном більшого розміру призводить до зміни поля стабільності пірохлорової структури. Сполуки зі структурою пірохлору отримано для $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La — Gd), $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (Ln =

= La—Tb), $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln = La—Lu) [16]. Співвідношення розмірів катіонів для цирконатів зі структурою пірохлору дорівнює $1,46 \leq R_A/R_B \leq 1,61$.

Зменшення розмірів лантанодів для $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{Hf})_2\text{O}_7$ призводить до морфотронного переходу від упорядкованої структури пірохлору до розупорядкованої структури аніондефіцитного флюориту ($Fd3m \rightarrow Fm3m$). Структуру флюориту мають сполуки $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = Tb—La) і $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (Ln = Dy—Ln) зі співвідношенням $R_A/R_B = 1,25—1,52$ [1]. Якщо значення співвідношення іонних радіусів катіонів у кристалографічних позиціях структур пірохлору і флюориту, а також перовськіту становить $R_A/R_B = 0,81—1,76$ [6], може відбуватись перекриття полів їх стабільності та виникатиме можливість отримання поліфазних зразків у реальному синтезі цільових матриць.

У титанатних зразках ряду $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CeTi}_2\text{O}_7$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$) лише кераміка цільового складу $\text{Ca}_{1,0}\text{Ce}_{1,0}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0$) містить практично чистий пірохлор. Співвідношення R_A/R_B для цієї сполуки дорівнює 1,71 і потрапляє в діапазон стабільності сполук зі структурою пірохлору. Раніше для кераміки цільового складу $\text{Ca}_{0,5}\text{GdCe}_{0,5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ з близьким

Таблиця 3. ЕДС аналізи (мас. %) та розраховані формули фаз Sr-вмісної цирконатної кераміки
 Table 3. EDS analyses (wt. %) and calculated formulae of phases zirconate ceramics doped with Sr

Мольна доля стронцію (x)	CaO	SrO	ZrO ₂	CeO ₂
0	Кубічний оксид			
	8,06	—	68,28	23,66
	(Zr _{0,72} Ca _{0,18} Ce _{0,18})O ₂			
	Перовськіт			
	25,83	—	67,29	6,88
	(Ca _{0,85} Ce _{0,07})Zr _{1,00} O ₃			
0,4	Кубічний оксид			
	6,34	1,56	60,23	31,87
	(Zr _{0,66} Ca _{0,15} Sr _{0,02} Ce _{0,25})O ₂			
	Перовськіт			
	8,50	25,35	61,19	4,97
	(Ca _{0,32} Sr _{0,51} Ce _{0,06})Zr _{1,03} O ₃			
0,8	Кубічний оксид			
	2,45	5,60	61,52	30,44
	(Zr _{0,69} Ca _{0,06} Sr _{0,07} Ce _{0,24})O ₂			
	Перовськіт			
	2,52	38,04	53,58	5,86
	(Ca _{0,10} Sr _{0,81} Ce _{0,08})Zr _{0,97} O ₃			
1,0	Кубічний оксид			
	—	0,24	75,72	24,04
	(Zr _{0,81} Ce _{0,19})O ₂			
	Перовськіт			
	—	40,34	54,72	4,82
	(Sr _{0,87} Ce _{0,07})Zr _{1,00} O ₃			

П р и м і т к а. Похибки хімічного складу, відн. %: для Ca, Sr — 0,2–0,3; Ce — 0,6; Zr — 0,2–0,4. Розрахунки формул приведено на сумарний від'ємний заряд, що дорівнює: 6 — перовськіт, 4 — кубічний оксид.

значенням співвідношення R_A/R_B (1,72) пірохлор також виявлено як єдину фазу [2]. Заміщення Ca на більший за розміром Sr робить структуру пірохлору нестійкою і основною фазою стає (Ca, Sr)-перовськіт. Співвідношення R_A/R_B для Sr-вмісних цільових сполук (1,73–1,82) близьке або перевищує верхній ліміт стабільності пірохлорів і перекриває поле стабільності сполук з перовськітовою структурою [6].

У Sr-вмісних цирконатних зразках пірохлорові фази не виявлено попри те, що співвідношення R_A/R_B для них (1,49–1,54) відповідає інтервалу значень стійкості пірохлорової

структури. Також відсутній пірохлор у зразках цільового складу SrThZr₂O₇ ($R_A/R_B = 1,60$), для яких виявлено оксиди (Zr, Ce, Ca, Sr)O₂ і (Ca, Sr, Ce)ZrO₃ зі структурою флюоритового і перовськітового типів відповідно [2]. Отримані дані підтверджуються дослідженням розчинності Ce⁴⁺ і Sr²⁺ в пірохлорі складу Gd₂Zr₂O₇, для яких розчинність Sr²⁺ за присутності Ce⁴⁺ оцінено ~ в 2,5 мол. % (0,5 ваг. %) [16]. Збільшення вмісту Ce⁴⁺ призводить до дестабілізації пірохлору і утворення флюоритової фази.

Пірохлор виявлено тільки в Th-вмісних цирконатних зразках цільового складу CaTh×

$\times \text{Zr}_2\text{O}_7$ і $\text{Ca}_{0,5}\text{GdTh}_{0,5}\text{Zr}_2\text{O}_7$ [2]. Заміна Th^{4+} на менший за розміром Ce^{4+} дестабілізує структуру пірохлору, замість якого утворюються оксиди флюоритового і перовськітового типів (зразки цільового складу $\text{CaCeZr}_2\text{O}_7$ і $\text{Ca}_{0,5} \times \text{GdCe}_{0,5}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $R_A/R_B = 1,45$). Аналогічні дані отримано для U^{4+} -вмісних зразків валової стехіометрії CaUZr_2O_7 і $\text{Ca}_{0,5}\text{GdU}_{0,5}\text{Zr}_2\text{O}_7$, у складі яких пірохлор відсутній, а присутні оксиди $(\text{Ca}, \text{U}, \text{Zr})\text{O}_{2-x}$ і $(\text{Ca}, \text{Gd}, \text{U}, \text{Zr})\text{O}_{2-x}$ зі структурою флюоритового типу [9]. Заміщення Zr^{4+} катіоном меншого за розміром Ti^{4+} призводить до появи пірохлорових фаз (зразки цільового складу $\text{Ca}_{1,0}\text{Ce}_{1,0}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$, $\text{Ca} \times \text{CeZrTiO}_7$ і $\text{Ca}_{0,5}\text{GdCe}_{0,5}\text{ZrTiO}_7$).

Таким чином, проведені дослідження фазового складу пірохлорових керамік ряду $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce})(\text{Ti}_{2-y}\text{Zr}_y)\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$; $1 \leq y \leq 2$) дозволяють зробити наступні основні висновки.

1. Кераміка цільового складу $\text{Ca}_{1,0} \times \text{Ce}_{1,0}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0$; $y = 0$) містить тільки пірохлорову фазу. У випадку заміщення Ti на Zr для отримання сполук складу $\text{Ca}_{1,0}\text{Ce}_{1,0}\text{Ti}_{1,5} \times \text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ ($x = 0$; $y = 0,5$) і $\text{Ca}_{1,0}\text{Ce}_{1,0}\text{Ti}_{1,0}\text{Zr}_{1,0}\text{O}_7$ ($x = 0$; $y = 1$) поряд з основною пірохлоровою фазою (65–70 об. %) фіксуються перовськітова (20–25 %) і домішкова флюоритова (CeO_2) фази.

2. Заміщення Ca на Sr у титанатних зразках ряду ($0 \leq x \leq 1$; $y = 0$) сприяє утворенню перовськітової фази; виявлено присутність трьох фаз: перовськітової — основна (75–80 об. %), пірохлорової (10–15 %) і флюоритової.

3. За присутності 0,5 атомів Zr на ф. о. ($x = 0,2$; $y = 0,5$) основною фазою стає пірохлор. Виявлено також перовськітову і флюоритову фази у майже рівних частинах. Основна кількість Ce фіксується у пірохлорі і флюоритовій фазі на основі церіаніту. Остання містить близько 13–14 мас. % ZrO_2 . Стронцій переважно фіксується у перовськіті, а його вміст у пірохлорі складає 1–1,6 мас. % (за SrO). У зразку зі співвідношенням $\text{Ti}/\text{Zr} = 1$ ($x = 0,2$; $y = 1,0$) фіксуються дві фази: пірохлорова і перовськітова майже у рівних частинах. Фази на основі церіаніту не виявлено.

5. Цирконатні зразки ($0 \leq x \leq 1$; $y = 2$) характеризуються наявністю складних оксидів зі структурами флюориту на основі ZrO_2 (основна фаза) і цирконатного перовськіту (10–15 об. %). Пірохлорові фази не виявлені. Флюоритова фаза містить від 24 до 32 мас. % CeO_2 . Вміст Sr у перовськіті складає від 25 до 40 %.

6. Утворення сполук зі структурними типами пірохлору, флюориту і перовськіту пов'язано, окрім умов синтезу, з кристалохімічними критеріями стійкості цих структур.

1. Рубинчик Я.С. Соединения двойных оксидов редкоземельных элементов. — Минск : Наука и техника, 1974. — 138 с.
2. Соботович Е.В., Шабалін Б.Г., Тітов Ю.О. та ін. Мінералоподібні матриці зі структурою пірохлору для іммобілізації актиноїдів і лантанодів, виділених з високо- і середньоактивних відходів // 36. наук. пр. ІГНС НАН та МНС України. — 2008. — № 15. — С. 86–93.
3. Торопов Н.А., Барзаковский В.Л., Лапин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем : Справ. — 2-е изд., доп. — Л. : Наука, 1969. — 882 с.
4. Умланд Ф., Янсен А., Гирич Д. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. — М. : Мир, 1975. — 533 с.
5. Уэллс А.Ф. Структурная неорганическая химия / Пер. с англ. П.Н. Зеркого, под ред. М.Л. Порай-Кошица. — М. : Мир, 1988. — 564 с.
6. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. — М. : Атомиздат, 1972. — 248 с.
7. Шабалін Б.Г., Тітов Ю.О. Синтез керамічних матриць на основі штучних сполук зі структурами цирконоліту, пірохлору і гранату // Мінерал. журн. — 2009. — **31**, № 4. — С. 49–59.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. Качественный анализ неорганических соединений : В 2 т. — М. : Химия, 1969. — 1206 с.
9. Юдинцев С.В. Структурно-химический подход к выбору кристаллических матриц для иммобилизации актиноидов // Геология руд. месторождений. — 2003. — **43**, № 2. — С. 172–188.
10. Cauley R.A. Structural characteristics of pyrochlore formation // J. Appl. Phys. — 1980. — **51**, No 1. — P. 290–294.
11. Klee W.E., Weitz C.J. Infrared spectra of ordered and disordered pyrochlore type compounds in series $\text{Re}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Re}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ // J. Inorg. and Nucl. Chem. — 1969. — **31**. — P. 2363–2368.
12. Lumpkin G.R., Ewing R.C., Williams C.T., Mariano A.N. An overview of the crystal chemistry, durability, and radiation damage effects of natural pyrochlore // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 2001. — **663**. — P. 921–934.
13. Lumpkin G., Smith K., Blackford M. Heavy ion irradiation studies of columbite, brannerite, and pyrochlore structure types // J. Nucl. Mater. — 2001. — **289**. — P. 177–187.
14. Patwe S.J., Tuagi A.K. Solubility of Ce^{4+} and Sr^{2+} in the pyrochlore lattice of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ for simulation of Pu and alkaline earth metal // Ceramics Intern. — 2006. — **32**, No 5. — P. 445–548.

15. Powder diffraction file 2003. PDF-2, Database. Sef. 1—89.
16. Raison P.E., Haire R.G., Sato T. Ogawa D. Fundamental and technological aspects of actinide oxide pyrochlores : Relevance for immobilization matrices // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 1999. — 556. — P. 3—10.
17. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. A. — 1976. — 32. — P. 151—167.

Ін-т геохімії навколиш. середовища НАН та МНС України, Київ

Надійшла 31.05.2010

Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, Київ

Житомир. держ. ун-т ім. Івана Франка, Житомир

Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

РЕЗЮМЕ. С целью исследования иммобилизации четырехвалентных актиноидов и продуктов деления в пироклоровые матрицы изучены фазовый состав и распределение элементов-имитаторов радионуклидов (Ce^{4+} и Sr^{2+}) в структуре фаз керамических образцов с общей формулой $^{VIII}(Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ce^{4+})^{VI}(Ti, Zr)_2O_7$. Керамические образцы получены методом холодного прессования и спекания термообработанной шихты совместно осажденных гидрокарбонатов. В титанатной системе при замещении Ca на Sr образуются перовскитовая фаза — основная, пироклоровая, а также церианит. В присутствии Zr в количестве до 1 атома на ф. е. основной фазой становится пироклор. В цирконатной системе выявлены сложные оксиды со структурами флюорита (основная фаза) и перовскита. Пироклоровые фазы не обнаружены. Образование соединений со структурными типами пироклора, флюорита и перовскита связывается с кристаллохимическими критериями стойкости этих структур.

SUMMARY. Phase composition and distribution of elements-imitators of radionuclides (Ce^{4+} and Sr^{2+}) in the phase structure of ceramic samples with general formula $^{VIII}(Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ce^{4+})^{VI}(Ti, Zr)_2O_7$ have been investigated with the aim of studying immobilization of tetravalent actinides and fission products into the pyrochlore matrices. Ceramic tablets produced by the cold pressing and sintering method have been applied for the thermal treated mixture of co-precipitated hydroxycarbonate. The next procedure involving such basic stages was used: Step 1. Preparation and analysis of $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, $TiCl_4$, $ZrO(NO_3)_2$ aqueous solutions of salts. The concentrations of $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ solutions are determined by trilonometric analysis, $TiCl_4$ and $ZrO(NO_3)_2$ — by weighting method.

Step 2. Production of the mixture of aqueous solutions of elements in the proportion, which is suitable to stoichiometry of predetermined composition.

Step 3. Production of precipitant — aqueous buffered solution $NH_4OH + (NH_4)_2CO_3$ with pH 8—9.

Step 4. Co-precipitation of elements by introduction of solution of salts into precipitant with intensive stirring and heating (60—70 °C). The intimacy of precipitation was checked by the appropriate qualitative reactions.

Step 5. Thermal treatment of dried homogenous precipitate (90 °C for 3 hours) at 1100 °C over a period of 2—3 hours in the alumina crucible out of doors.

Step 6. Cold pressing (200—400 MPa) of polycrystalline powders (~1.5 g) for tablets (10—12 mm in diameter, 3—4 mm high), sintering (1200—1250 °C for 3 hours, heating and cooling velocity range up to 10°/min) and cooling.

The samples are investigated by the methods of X-ray diffraction (XRD) globules, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analyses (EDS).

Surface of sintered ceramics is characterized by availability of complex associates 10—20 μm in size composed by mix of firmly bound irregularly shaped globules and dissimilar dispersiveness. Separate pores 1—3 μm in size are met.

Diffraction patterns of all Sr-containing titanate samples are similar and contain reflexes of two phases: perovskite and pyrochlore ones. Besides, there is a minor quantity (to 10 vol. %) of cerianite phase wherein CeO_2 content is about 97—98.5 wt. %. When identifying the composition of perovskite and pyrochlore phases by qualitative EDS analysis, the Sr-containing titanate samples were not mostly observed which is caused by small-size of grains and their interpenetration.

Pyrochlore becomes a basic phase when Zr ranges up to 1 of atom in formula unit. Perovskite phase and the phase on the basis of CeO_2 make up roughly 40 vol. % being in approximately equal relationship. Pyrochlore phase contains a minor quantity of Sr (to 1—1.2 wt. % by SrO) and a greater part of its mass is contained in the perovskite phase. Cerium is distributed among three phases. In the phase on the basis of CeO_2 the quantity from 82 to 87 wt. % of Ce (by CeO_2) phase is fixed and the remainder — Zr.

Complex oxides with fluorite structures (basic phase) and perovskite are formed in the zirconate system. Pyrochlore phases are not revealed. The phases on the basis of ZrO_2 contain from 24 to 32 wt. % of CeO_2 . The dominant part of Sr is isomorphically fixed in the zirconate perovskite. The Ce^{4+} content in perovskite phase makes up 5—7 % (by CeO_2) and does not exceed 0.1 of the formula unit.

Formation of compounds with structural types of pyrochlore, fluorite and perovskite is associated with crystallochemical stability criteria of these structures.